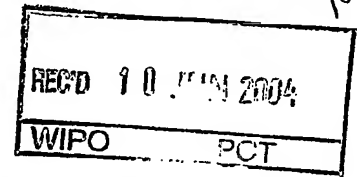


24.05.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月10日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-165083  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-165083]

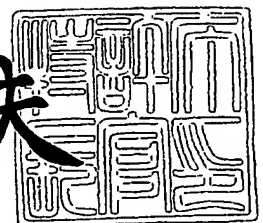
出願人 住友電気工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年 5月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3038274

【書類名】 特許願

【整理番号】 1030681

【提出日】 平成15年 6月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/205  
H01S 5/323

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

【氏名】 中畑 成二

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908053

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物結晶およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にIII族窒化物結晶膜を成長させる工程、

前記III族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する工程、

前記III族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜に細孔を生じさせるとともに、前記III族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、

前記空隙部が形成されたIII族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用III族窒化物結晶を成長させて、前記III族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、

前記金属膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項2】 基板上にIII族窒化物結晶膜を成長させる工程、

前記III族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する工程、

前記III族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜を金属窒化物膜に変え、かつ、前記金属窒化物膜に細孔を生じさせるとともに、前記III族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、

前記空隙部が形成されたIII族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用III族窒化物結晶を成長させて、前記III族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、

前記金属窒化物膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項3】 埋め込み用III族窒化物結晶および／またはIII族窒化物結晶を成長させる際に、 $H_2$ ガスを用いる方法およびカーボンを用いる方法のうち少なくとも1の方法により、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気を形成することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項4】 III族窒化物結晶が、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶 ( $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y \leq 1$ ) である請求項1～請求項3のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項5】 金属膜がチタン、バナジウム、または少なくともチタンもしくはバナジウムを含む合金からなる請求項1～請求項4のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項6】 金属膜の厚さが10nm～1000nmである請求項1～請求項5のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項7】 請求項1～請求項6のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法であって、さらに前記基板を除去して、基板の金属膜上に成長させたIII族窒化物結晶のみを得ることを特徴とするIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項8】 請求項1～請求項7のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法により得られたIII族窒化物結晶の上に、さらに、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするIII族窒化物結晶の製造方法。

【請求項9】 請求項1～請求項8のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法により得られるIII族窒化物結晶。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、III族窒化物結晶およびその製造方法に関し、より詳しくは、転位密度の低い良質なIII族窒化物結晶およびその製造方法に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

$Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶 ( $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y \leq 1$ ) などのIII族窒化物結晶は、LED (発光ダイオード; Light Emitting Diode) またはLD (レーザダイオード; Laser Diode) 用の材料として脚光を浴びており、また、電子デバイス用素子としての展開も期待されている。

## 【0003】

しかし、上記ⅢⅢⅢ窒化物結晶は、バルク結晶成長が難しく、実用に耐えるⅢⅢⅢ族窒化物結晶の自立基板が得られていない。現在実用化されているⅢⅢⅢ族窒化物結晶成長の基板はサファイア基板であり、単結晶サファイア基板の上にMOVPE（有機金属気相成長；Metalorganic Vapor Phase Epitaxy）法などによりⅢⅢⅢ族窒化物結晶をエピタキシャル成長させる方法が一般的に用いられる。

## 【0004】

ところが、サファイア基板は、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶と格子定数が異なるため、サファイア基板上に直接 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶を成長させても、単結晶を得ることができない。

## 【0005】

そこで、サファイア基板基板上に、まず低温で $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ のバッファ層を成長させ、前記バッファ層の上に $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶を成長させる方法が提案された（たとえば、特許文献1参照。）。かかるバッファ層を設けることにより、基板の格子と $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶の格子との歪みを緩和し、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ の単結晶のエピタキシャル成長が可能になった。しかし、かかる方法においても、基板と $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶の格子の歪みにより、 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の転位が発生し、LDなどの製作の障害となる。

## 【0006】

そこで、転位密度を低下するために、サファイア基板上に、GaN層を成長させ、さらにその上に金属膜を堆積させた後、熱処理することによりGaN層に空隙部を形成させた後、その空隙部をGaN結晶成長により埋め、さらに上記金属膜にGaN結晶を成長させることが提案されている（たとえば、特許文献2参照。）。）。。

## 【0007】

しかし、上記の方法においては、GaN結晶以外のⅢⅢⅢ族窒化物結晶の成長が行なわれていないのが現状である。

## 【0008】

## 【特許文献1】

特開昭63-188983号公報

【0009】

## 【特許文献2】

特開2002-343728号公報

【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、上記現状に鑑み、本発明は、Ga<sub>2</sub>N結晶に限らず、転位密度の小さい良質のIII族窒化物結晶およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法は、基板上にIII族窒化物結晶膜を成長させる工程、前記III族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する工程、前記III族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜に細孔を生じさせるとともに、前記III族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、前記空隙部が形成されたIII族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用III族窒化物結晶を成長させて、前記III族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、前記金属膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする。

【0012】

また、本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法は、基板上にIII族窒化物結晶膜を成長させる工程、前記III族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する工程、前記III族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜を金属窒化物膜に変え、かつ、前記金属窒化物膜に細孔を生じさせるとともに、前記III族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、前記空隙部が形成されたIII族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用III族窒化物結晶を成長させて、前記III族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、前記金属窒化物膜上に酸素濃度0.1

モル%以下の雰囲気中でⅡⅡⅡ族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする。

#### 【0013】

また、本発明にかかるⅡⅡⅡ族窒化物結晶は、上記ⅡⅡⅡ族窒化物結晶の製造方法によって得られるⅡⅡⅡ族窒化物結晶である。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明にかかるⅡⅡⅡ族窒化物結晶の一の製造方法は、図1を参照して、図1(a)に示すように基板1上にⅡⅡⅡ族窒化物結晶膜2を成長させる工程、図1(b)に示すように前記ⅡⅡⅡ族窒化物結晶膜2上に金属膜3を堆積する工程、図1(c)に示すように前記ⅡⅡⅡ族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜に細孔4hを生じさせるとともに、前記ⅡⅡⅡ族窒化物結晶膜2中に空隙部2bを形成する工程、図1(d)に示すように前記空隙部2bが形成されたⅡⅡⅡ族窒化物結晶膜2上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用ⅡⅡⅡ族窒化物結晶5(ⅡⅡⅡ族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込むことを目的として成長させたⅡⅡⅡ族窒化物結晶)を成長させて、前記ⅡⅡⅡ族窒化物結晶膜2中の空隙部を埋め込む工程、図1(e)に示すように前記金属膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でⅡⅡⅡ族窒化物結晶6を成長させる工程を含む。

#### 【0015】

ⅡⅡⅡ族窒化物膜2および金属膜3を形成した後熱処理を行なうことによって生じるⅡⅡⅡ族窒化物膜2中の空隙部2bに、埋め込み用ⅡⅡⅡ族窒化物結晶5を成長させ前記空隙部2bを埋め込み、さらに上記熱処理によって細孔4hが生じた上記金属膜上にⅡⅡⅡ族窒化物結晶6を成長させることにより、基板1とⅡⅡⅡ族窒化物結晶6との格子定数の違いによる歪みを解消することができる。したがって、上記熱処理は、金属膜に細孔を形成し、かつⅡⅡⅡ族窒化物膜に空隙部を形成するために必要な温度で行なえば足りる。かかる観点から、熱処理温度は700℃以上とすることが好ましい。

#### 【0016】



さらに、上記空隙部 2 b での埋め込み用 III 族窒化物結晶 5 の成長および細孔 4 h が生じた前記金属膜上での III 族窒化物結晶 6 の成長の際の雰囲気酸素濃度 0.1 モル%以下とすることにより、GaN 結晶に限られず、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  結晶を含む広い範囲の III 族窒化物結晶を良好に成長させることができる。酸素濃度が 0.1 モル%を超えると、転位密度が大きくなりまた酸化物が生成しやすくなり、あるいは酸素イオンの混入による点欠陥が生成しやすくなり、III 族窒化物結晶の良好な成長が阻害される。転位密度を小さくする観点から、酸素濃度は 0.01 モル%以下がより好ましい。

#### 【0017】

本発明にかかる III 族窒化物結晶の別の製造方法は、図 1 を参照して、図 1 (a) に示すように基板 1 上に III 族窒化物結晶膜 2 を成長させる工程、図 1 (b) に示すように前記 III 族窒化物結晶膜 2 上に金属膜 3 を堆積する工程、図 1 (c) に示すように前記 III 族窒化物結晶膜 2 を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜 3 を金属窒化物膜 4 に変え、前記金属窒化物膜 4 に細孔 4 h を生じさせるとともに、前記 III 族窒化物結晶膜 2 中に空隙部 2 b を形成する工程、図 1 (d) に示すように前記空隙部 2 b が形成された III 族窒化物結晶膜 2 上に、酸素濃度 0.1 モル%以下の雰囲気中で埋め込み用 III 族窒化物結晶 5 を成長させて、前記 III 族窒化物結晶膜 2 中の空隙部を埋め込む工程、図 1 (e) に示すように前記金属窒化物膜 4 上に酸素濃度 0.1 モル%以下の雰囲気中で III 族窒化物結晶 6 を成長させる工程を含む。

#### 【0018】

III 族窒化物膜 2 および金属膜 3 を形成した後熱処理を行なうことによって、通常、金属膜 3 の少なくとも表面は窒化されて金属窒化物膜 4 が形成されるが、金属膜の窒化を促進させるためには、熱処理の際に窒素源として  $N_2$  ガスまたは窒素原子を含有するガス（たとえば、 $NH_3$  ガスなど）を添加することが好ましい。かかる金属窒化物の生成により細孔 4 h の形成が促進され、上記空隙部 2 b での埋め込み用 III 族窒化物結晶 5 の成長が容易となる。

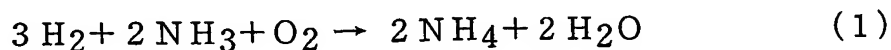
#### 【0019】

一方、上記熱処理によって、金属膜 3 の表面が窒化されなくても、少なくとも金属膜 3 に細孔 4 h が形成され、かつ、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜 2 に空隙部 2 b が形成されれば、酸素濃度 0.1 モル% 以下の雰囲気中でⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させる際に、金属膜に生じた細孔を通じて、優先的に前記空隙部 2 b にⅢⅢⅢ族窒化物結晶が埋め込み用ⅢⅢⅢ族窒化物結晶 5 として成長して、前記空隙部 2 b を埋めることができるため、基板 1 とⅢⅢⅢ族窒化物結晶 6 との格子定数の違いによる歪みを解消することができる。

#### 【0020】

ここで、本発明においては、埋め込み用ⅢⅢⅢ族窒化物結晶およびⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させる際の雰囲気として、酸素濃度 0.1 モル% 以下の還元性雰囲気を形成する。酸素濃度 0.1 モル% 以下の雰囲気を形成する方法には、本発明の目的に反しない限り特に制限はない。たとえば、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶の窒素源となる  $N_2$  ガスまたは  $NH_3$  ガスなどに加えて、酸素還元剤として、 $H_2$  ガスを用いる方法またはカーボンを用いる方法などが好ましい方法として挙げられる。また、これらの方法を併用することも好ましい。ここで、酸素還元ガスである  $H_2$  ガスおよび窒素原料ガスである  $NH_3$  ガスが共存すると、式 (1) の反応により酸素が除去されと考えられる。かかる場合は、 $H_2$  ガスの  $NH_3$  ガスに対するモル比は 10% 以上が好ましい。10% 未満であると式 (1) の反応による酸素低減効果が低下すると考えられる。

#### 【0021】



カーボン (C) としては、活性炭、カーボン製プレートなどが好ましく用いられる。カーボンを用いる場合は、全体の原料ガス  $1m^3$  に対する表面積 (以下、単位表面積という) が  $100cm^2/m^3$  以上のカーボンを用いることが好ましい。

#### 【0022】

本発明にかかるⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製造方法において、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶としては、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  結晶 ( $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ ) が好ましい。ⅢⅢⅢ族窒化物結晶において  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  結晶は、LED また

はLD用の材料として極めて有用なものである。

#### 【0023】

また、本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法において、金属膜としては、チタン、バナジウム、または少なくともチタンもしくはバナジウムを含む合金が好ましく挙げられる。これら以外でも、III族窒化物結晶膜の分解を促進する触媒作用をもつ金属または合金であれば使用できる。たとえば、Fe、Ni、Zr、Hf、W、Ptまたはこれらのうち少なくとも1の金属元素を含む合金などが挙げられる。

#### 【0024】

また、金属膜の厚さは10nm～1000nmが好ましい。10nm未満であると窒化した際に金属膜が剥離する場合があります、1000nmを超えると窒化しても細孔が生じにくい。さらに、安定した細孔が生成する観点から、金属膜の厚さは20nm～500nmがより好ましい。

#### 【0025】

さらに、本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法において、基板を除去して、基板の金属膜上に成長させたIII族窒化物結晶のみを得ることができる。基板を除去する方法に特に制限はないが、基板を保持して研削あるいはレーザー照射により除去する方法、ヒートショックにより熱膨張係数の違う基板とIII族窒化物結晶膜を分離する方法などが好ましく用いられる。

#### 【0026】

また、本発明にかかるIII族窒化物結晶のさらに別の製造方法は、上記のIII族窒化物結晶の製造方法により得られたIII族窒化物結晶の上に、さらに、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含む。本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法は、多段階のIII族窒化物結晶の成長に適用することができ、転位密度の小さいIII族窒化物結晶の層の厚さを大きくしたり、転位密度の小さい2種以上のIII族窒化物結晶の層を形成することができる。

#### 【0027】

本発明にかかるIII族窒化物結晶は、上記の製造方法によって得られるもの

である。上記製造方法により、基板とⅢⅢⅢ族窒化物結晶との格子定数の違いによる歪みを解消するとともに、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶成長の際の酸素濃度を0.1モル%以下の低濃度に維持することができ、転位密度の小さい良質のⅢⅢⅢ族窒化物結晶が得られる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

さらに、以下の実施例によって、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0029】

##### (実施例1)

図1を参照して、図1(a)に示すように、基板1であるサファイア基板上に、MOCVD法によりⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜2であるAlN結晶膜を200nm成長させた。この際、ⅢⅢⅢ族原料としてトリメチルアルミニウム、窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用いた。次に、図1(b)に示すように、上記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜2であるAlN結晶膜上に、蒸着法により金属膜3としてTi膜を100nm堆積させた。次に、図1(c)に示すように、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶の結晶成長を行なうための炉(実施例1では、HVPE炉)で、NH<sub>3</sub>ガス雰囲気中1000℃で30分間熱処理を行なった。かかる熱処理により、金属膜3には細孔4hが形成され、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜2であるAlN結晶膜には空隙部2bが形成された。XRD(X線回折法;X-ray Diffraction)により金属膜の表面を分析したところ、TiNが形成されていた。

#### 【0030】

その後、図1(d)および図1(e)に示すように、ⅢⅢⅢ族原料としてAl、窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用いて、HVPE(ハイドライド気相エピタキシャル成長;Hydride Vapor Phase Epitaxy)法により、酸素濃度0.003モル%の雰囲気中1000℃で、埋め込み用ⅢⅢⅢ族窒化物結晶5およびⅢⅢⅢ族窒化物結晶6であるAlN結晶を成長させた。この際、Alの輸送ガスとしてHClガスを用い、酸素還元剤としてH<sub>2</sub>ガスを窒素原料ガスであるNH<sub>3</sub>ガスに対して40%使用し、さらに単位表面積200cm<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>のカーボン製プレートを用いた。このとき、HVPE法によるAlN結晶の成長は、まず、金属膜の細孔4hを

通じて、上記AlN結晶膜の空隙部2bに優先的に起こり、前記空隙部2bが埋まる。その後、表面に金属窒化物膜4であるTiN膜が形成されたTi膜上にIII族窒化物結晶6であるAlN結晶を400 $\mu$ m成長させた。得られたAlN結晶は、XRDにおけるFWHM（半値幅；Full Width Half Maximum）値は90 arcsecであり、TEM観察により得られた転位密度は $6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。結果を表1にまとめた。

#### 【0031】

（実施例2～実施例6）

表1または表2に示す条件にて、実施例1と同様の手順で、III族窒化物結晶を作成し、XRDにおけるFWHM値、転位密度を測定して、その結果を表1または表2にまとめた。

#### 【0032】

【表 1】

				実施例 1	実施例 2	実施例 3
基板				サファイア	サファイア	サファイア
III 族窒化物結晶膜	成長条件膜	成長方法		MOCVD	MOCVD	MOCVD
		III 族原料 (モル%)		TM-Al	TM-In	TM-Ga (90) TM-In (10)
		窒素原料		NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
		結晶組成		AlN	InN	Ga <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub> N
		膜厚 (nm)		200	50	50
金属膜	堆積条件	堆積方法		蒸着	蒸着	蒸着
		原料		Ti	Ti	Ti-Al
	生成膜	膜組成		Ti	Ti	Ti-Al
		膜厚 (nm)		100	30	300
熱処理			処理ガス	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> (80) N <sub>2</sub> (20)
熱処理後の金属膜			膜組成	TiN	TiN	Ti <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> N
			空隙率 (%)	33	12	18
III 族窒化物結晶	成長条件	成長方法		HVPE	MOCVD	MOCVD
		III 族原料 (モル%)		Al	TM-In	TM-Ga (90) TM-In (10)
		窒素原料		NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
		還元剤	H <sub>2</sub> ガス (モル%)	40	10	10
			カーボン単位表面積 (cm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	200	—	200
			酸素濃度 (モル%)	0.003	0.03	0.06
		結晶特性	結晶組成		AlN	InN
	厚さ (μm)		400	5	10	
	FWHM (arsec)		90	180	160	
	転位密度 (cm <sup>-2</sup> )		6 × 10 <sup>7</sup>	8 × 10 <sup>8</sup>	3 × 10 <sup>8</sup>	

【0033】

【表 2】

			実施例 4	実施例 5	実施例 6	
基板			SiC	GaAs	サファイア	
III 族窒化物結晶膜	成長条件	成長方法	MOCVD	MOCVD	MOCVD	
		III 族原料 (モル%)	TM-Al (40) TM-Ga (60)	TM-Ga	TM-Al (15) TM-Ga (80) TM-In (5)	
		窒素原料	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	
	膜	結晶組成	Al <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> N	GaN	Al <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.8</sub> In <sub>0.05</sub> N	
		膜厚 (nm)	200	500	300	
金属膜	堆積条件	堆積方法	蒸着	蒸着	蒸着	
		原料	V	V-Fe	Ti	
	生成膜	膜組成	V	V	Ti	
		膜厚 (nm)	800	300	500	
熱処理		処理ガス	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	
熱処理後の金属膜	膜組成	VN	VN	TiN		
	空隙率 (%)	36	21	34		
III 族窒化物結晶	成長条件	成長方法	HVPE	HVPE	MOCVD	
		III 族原料 (モル%)	Al (40) Ga (60)	Ga	TM-Al (15) TM-Ga (80) TM-In (5)	
		窒素原料	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	
		還元剤	H <sub>2</sub> ガス (モル%)	30	50	40
			カーボン単位表面積 (cm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	—	1000	—
		酸素濃度 (モル%)	0.02	0.006	0.01	
	結晶特性	結晶組成	Al <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> N	GaN	Al <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.8</sub> In <sub>0.05</sub> N	
		厚さ (μm)	250	300	10	
		FWHM (arsec)	120	70	130	
		転位密度 (cm <sup>-2</sup> )	5 × 10 <sup>7</sup>	6 × 10 <sup>5</sup>	9 × 10 <sup>7</sup>	

## 【0034】

(比較例 1)

サファイア基板上に、HVPE法により、まず雰囲気温度 500℃で AlN のバッファ層を 10 nm、次に雰囲気温度 1000℃で AlN 結晶を 100 μm 成

長させた。その際、III族原料としてAl、窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用い、Alの輸送ガスとしてHClガスを用いた。また、酸素還元剤として窒素原料ガスであるNH<sub>3</sub>ガスに対してH<sub>2</sub>ガスを50%および単位表面積1000 cm<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>のカーボン製プレートを用いた。得られたAlN結晶は、XRDにおけるFWHM値は220 arcsecであり、TEM観察により得られた転位密度は8×10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>であった。

#### 【0035】

##### (比較例2)

実施例1と同様に、サファイア基板にAl結晶膜、Ti膜を形成した後、熱処理を行なった。その後、HVPE法により、AlN結晶を成長させた。その際、III族原料としてAl、窒素原料としてNH<sub>3</sub>ガスを用い、Alの輸送ガスとしてHClガスを用いた。しかし、H<sub>2</sub>ガス、カーボンなどの酸素還元剤は用いず、酸素濃度は0.5%であった。このとき、AlN結晶は得られなかった。

#### 【0036】

##### (実施例7)

実施例4で得られたAl<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N結晶上に、III族原料として40モル%のAlおよび60モル%のGa、窒素原料NH<sub>3</sub>ガスを用いて、HVPE法により、酸素濃度0.02モル%の雰囲気中1000℃で、さらに厚さ500 μmの

Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N結晶を成長させた。この際、AlおよびGaの輸送ガスとしてHClガスを用い、酸素還元剤として、H<sub>2</sub>ガスを窒素原料ガスであるNH<sub>3</sub>ガスに対して30%使用した。本実施例で得られたAl<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N結晶は、XRDにおけるFWHM値は82 arcsecであり、TEM観察により得られた転位密度は8×10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup>であった。

#### 【0037】

表1および表2における実施例1～実施例6に示すように、基板上にIII族窒化物結晶膜および金属膜を形成し、熱処理した後、埋め込み用III族窒化物結晶およびIII族窒化物結晶を成長させる際に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気を形成することにより、転位密度が1×10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>未満の良質なIII族



窒化物結晶が得られた。さらに、酸素濃度を 0.01 モル%以下の雰囲気を形成することにより、転位密度が  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  未満の良質な III 族窒化物結晶が得られた。

#### 【0038】

これに対して、比較例 1 は、基板上に III 族窒化物結晶膜および金属膜を形成し熱処理する工程を含まないため、転位密度が  $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  と大きくなり、比較例 2 は、埋め込み用 III 族窒化物結晶および III 族窒化物結晶を成長させる際の酸素濃度が 0.1 モル%を超えるために、III 族窒化物結晶である AlN 結晶は得られなかった。

#### 【0039】

さらに、実施例 7 に示すように、本発明にかかる製造方法により III 族窒化物結晶上にさらに III 族窒化物結晶を成長させることにより、転位密度が  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  未満の良質な III 族窒化物結晶が得られた。

#### 【0040】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【0041】

##### 【発明の効果】

上記のように、本発明によれば、基板上に III 族窒化物結晶膜および金属膜を形成し、熱処理した後、埋め込み用 III 族窒化物結晶および III 族窒化物結晶を成長させる際に酸素濃度 0.1 モル%以下の雰囲気を形成することにより、GaN 結晶に限らず、転位密度の小さい良質の III 族窒化物結晶およびその製造方法を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明にかかる III 族窒化物結晶の製造方法を説明する図である。

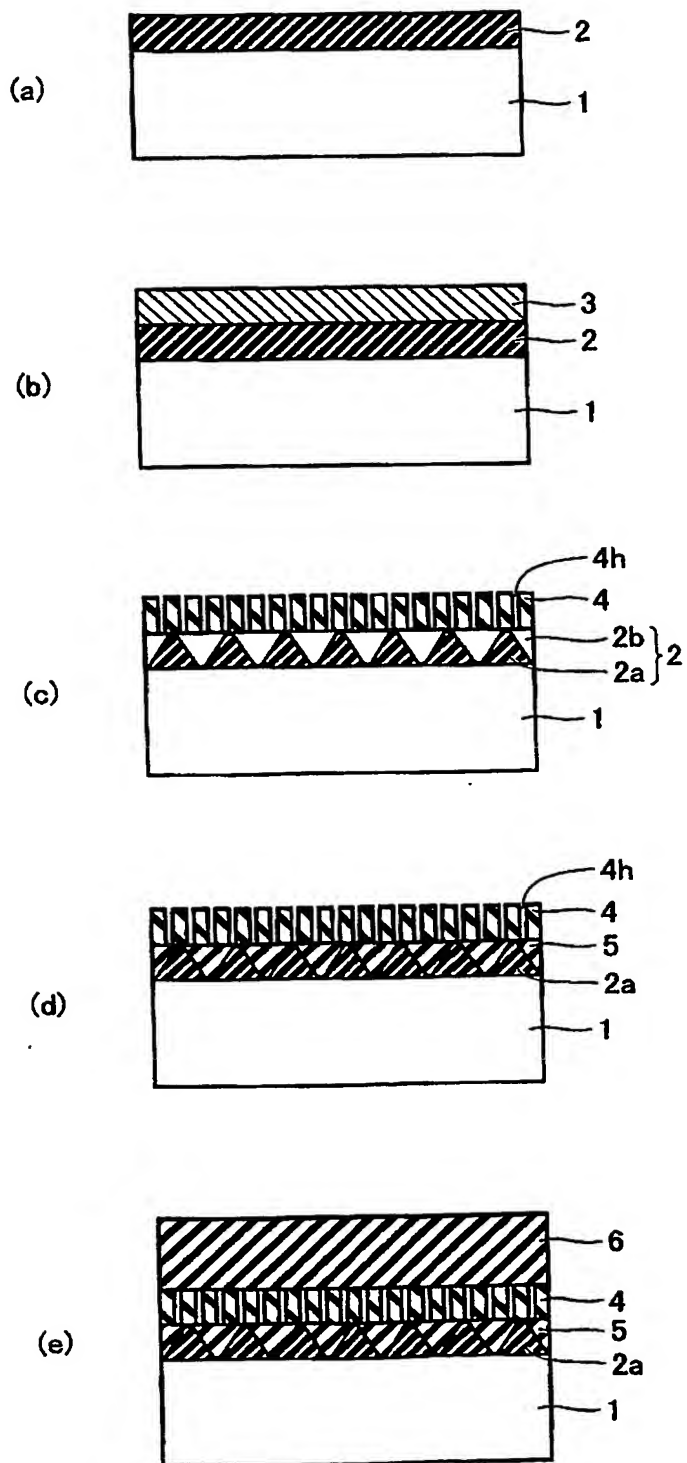
##### 【符号の説明】

1 基板、2 I I I 族窒化物結晶膜、2 a I I I 族窒化物結晶部、2 b  
空隙部、3 金属膜、4 金属窒化物膜、4 h 細孔、5 埋め込み用 I I I 族  
窒化物結晶、6 I I I 族窒化物結晶。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 転位密度の小さい良質の I I I 族窒化物結晶およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板 1 上に I I I 族窒化物結晶膜 2 を成長させ、さらにその上に金属膜 3 を堆積させた後、熱処理することによって前記金属膜 3 を金属窒化物膜 4 に変えかつ細孔 4 h を生じさせるとともに、前記 I I I 族窒化物結晶膜 2 中に空隙部 2 b を形成した後、さらに I I I 族窒化物結晶を成長させることにより、前記空隙部 2 b を埋め込み用 I I I 族窒化物結晶 5 で埋め込み、前記金属窒化物膜 4 上に I I I 族窒化物結晶 6 を成長させることを特徴とする I I I 族窒化物結晶の製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2003-165083

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月29日

新規登録

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**